

Corres. to USP 6,881,313

D4

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-294165

(P2002-294165A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I - | キーワード (参考) |
|---------------------------|------|----------------|------------|
| C 0 9 D 201/00 | | C 0 9 D 201/00 | 4 J 0 3 8 |
| 5/44 | | 5/44 | A |
| 163/00 | | 163/00 | |
| C 2 5 D 13/06 | | C 2 5 D 13/06 | E |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願2001-99386(P2001-99386)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 矢本 修平

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72) 発明者 須田 晃一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン電着塗料用ハジキ防止方法及びハジキ防止剤

(57) 【要約】

【課題】 アクリル樹脂を含有せず、塗料に添加する機会を多くとることができ、塗料の製造方法の自由度を向上することができる新規なハジキ防止方法及びハジキ防止剤を提供すること。

【解決手段】 被塗物に電着塗装を施す工程；及び電着塗膜を焼付ける工程；を包含する塗膜形成方法を行なう際に、塗膜にハジキが発生するのを防止する方法において、該電着塗装が、添加剤として、特定構造のポリエーテル鎖を有するアミノポリエーテル変性エポキシを含有する電着塗料組成物を用いて行われることを特徴とする方法。

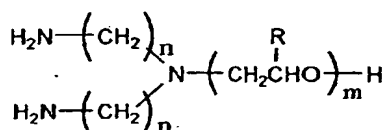
【特許請求の範囲】

【請求項1】 被塗物に電着塗装を施す工程；及び電着塗膜を焼付ける工程；を包含する塗膜形成方法を行なう際に、塗膜にハジキが発生するのを防止する方法において、

該電着塗装が、添加剤として、以下のポリエーテル鎖を有するアミノポリエーテル変性エポキシを含有する電着塗料組成物を用いて行われることを特徴とする方法：ポリアルキレンオキシド鎖と2個の1級アミノ基又は2級アミノ基とを有し、数平均分子量150～3000のアミノポリエーテルと；2個のエポキシ基を有し、数平均分子量300～7000のジエポキシドとを；ジエポキシドのエポキシ基に対し、アミノポリエーテルの1級アミノ基又は2級アミノ基が当量比で1.05～1.8となる量で反応させて得られる、数平均分子量2万～10万のアミノポリエーテル変性エポキシ。

【請求項2】 前記アミノポリエーテルが、式

【化1】



【式中、Rは、水素原子、メチル基、又はエチル基であり、mは2以上の整数であり、nはそれぞれ独立して2または3である。】で示す構造を有するアミノポリエーテルである請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記ジエポキシドが、分子量300～1000のポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテルと、長鎖アルキル基含有ジカルボン酸とを反応させて得たものである請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記ポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテルがポリオキシイソプロピレングリコールジグリシジルエーテルであり、前記長鎖アルキル基含有ジカルボン酸がダイマー酸である請求項3記載の方法。

【請求項5】 前記アミノポリエーテル変性エポキシの含有量が、電着塗料の全樹脂固形分中1～15重量%である請求項1記載の方法。

【請求項6】 前記電着塗料組成物が、添加剤として、カチオン性ゲル粒子を全樹脂固形分の1～5重量%となる量で更に含有する請求項1記載の方法。

【請求項7】 ポリアルキレンオキシド鎖と2個の1級アミノ基又は2級アミノ基とを有し、数平均分子量150～3000のアミノポリエーテルと；2個のエポキシ基を有し、数平均分子量300～7000のジエポキシドとを；ジエポキシドのエポキシ基に対し、アミノポリエーテルの1級アミノ基又は2級アミノ基が当量比（エポキシ当量に対するアミノ基当量）で1.05～1.8となる量で反応させて得られる、数平均分子量2万～1

0万のアミノポリエーテル変性エポキシで成る、カチオン電着塗料用ハジキ防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電着塗装方法によって塗膜を形成する際に、塗膜にハジキが発生するのを防止する方法に関し、特に、添加剤として、特定のアミノポリエーテル変性エポキシを含有する電着塗料組成物を用いて電着塗装を行なうことにより、塗膜にハジキが発生するのを防止する方法にする。

【0002】

【従来の技術】 カチオン電着塗料組成物は、高い防錆性を示すことから、自動車ボディー用プライマーとして工業的に広く利用されている。カチオン電着塗料組成物は、一般に、カチオン性樹脂（例えば、アミン変性エポキシ樹脂等）と硬化剤（架橋剤ともいう。例えば、ブロックポリイソシアネート化合物等）から成るバインダー成分と、顔料分散樹脂で分散された顔料を含む顔料ペーストを、水性媒体中に分散した形態で提供される。

【0003】 カチオン電着塗膜は、このような塗料組成物を塗装浴に用い、被塗物を陰極として、対極を陽極として通電することにより、被塗物表面上に析出塗膜を形成させた後、該析出塗膜を加熱して架橋硬化することにより得られる。こうして得られるカチオン電着塗膜は、平滑でかつクレーターやハジキ（cratering）と呼ばれる窪みや凹み等の表面欠陥がなく、また中塗りおよび／または上塗りを塗装した場合にも、それらとの密着性が十分に得られて、平滑性や光沢等に悪影響を与えないことが望まれる。

【0004】 ハジキは、一般に、塗料中に含まれる低表面張力の有機化合物や顔料中の不純物、または焼付け過程における炉内のホコリや車体の合わせ目等から飛散した油等が核となり発生するものと考えられている。特に、油等は、焼付硬化時に突沸を起こして塗膜表面に凹みを形成することがある。このようなハジキは、汚染源を除去すれば解決するのであるが、工業的規模での実施はかなり困難である。また、ハジキを防止するために、塗膜中の顔料／樹脂比率の増加、または基体樹脂の高分子量化等により焼付け時の塗膜のフロー性を低く抑える方策が取られてきたが、いずれも粘度が高くなるために塗膜の平滑性が損なわれてしまうという欠点があった。

【0005】 現在までに、カチオン電着塗料組成物のためのハジキ防止を目的とした添加剤（すなわち、ハジキ防止剤、レベリング剤、もしくはクレーター防止剤と呼ばれるもの：いずれも同義である）は多数報告されている。例えば、特開平2-4826号公報には、ポリオキシアルキレンポリアミンを利用した添加剤が、あるいは特開平6-184471号公報には、フッ素含有コポリマーがそれぞれ記載されている。しかしながら、上記添加剤は、ハジキ防止効果を十分に発現させる量で添加す

ると、塗料組成物の粘度が著しく高くなったり、電着塗膜上に塗布されるPVCシーラー、中塗り塗膜または上塗り塗膜との密着性が損なわれたりすることがある。

【0006】また、特開2000-7959号公報には、同一分子内にアミノ基、酸基、水酸基を有するアクリル樹脂をハジキ防止剤として含む電着塗料組成物が記載されている。しかしながら、アクリル樹脂は電着塗料組成物中の他の樹脂成分との相溶性に劣り、アクリル樹脂のハジキ防止剤を用いた場合、これを電着塗料組成物に添加できる機会はアミン変性エポキシ樹脂等を含むバインダー成分を乳化するときのみであり、塗料の製造方法に自由度が少なくなる。その為、アクリル樹脂を含有せず、塗料の製造方法の自由度を向上することができるハジキ防止剤やハジキ防止方法の開発が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、アクリル樹脂を含有せず、塗料に添加する機会を多くとることができる新規なハジキ防止方法及びハジキ防止剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、被塗物に電着塗装を施す工程；及び電着塗膜を焼付ける工程；を包含する塗膜形成方法を行なう際に、塗膜にハジキが発生するのを防止する方法において、該電着塗装が、添加剤として、以下のポリエーテル鎖を有するアミノポリエーテル変性エポキシを含有する電着塗料組成物を用いて行われることを特徴とする方法：ポリアルキレンオキシド鎖と2個の1級アミノ基又は2級アミノ基とを有し、数平均分子量150～3000のアミノポリエーテルと；2個のエポキシ基を有し、数平均分子量300～7000のジエポキシドとを；ジエポキシドのエポキシ基に対し、アミノポリエーテルの1級アミノ基又は2級アミノ基が当量比で1.05～1.8となる量で反応させて得られる、数平均分子量2万～10万のアミノポリエーテル変性エポキシ、を提供するものであり、そのことにより、上記目的が達成される。

【0009】ここで、ハジキ防止剤は、ポリアルキレンオキシド鎖と2個の1級アミノ基又は2級アミノ基とを有し、数平均分子量150～3000のアミノポリエーテルと；2個のエポキシ基を有し、数平均分子量300～7000のジエポキシドとを；ジエポキシドのエポキシ基に対し、アミノポリエーテルの1級アミノ基又は2級アミノ基が当量比で1.05～1.8となる量で反応させて得られる、数平均分子量2万～10万のアミノポリエーテル変性エポキシである。

【0010】尚、本明細書において「ハジキ防止剤」とは、窪みや凹み等の表面欠陥を抑制するためにカチオン電着塗料組成物に添加される表面調整剤をいう。また、

「アミン価」とは、樹脂中に存在するアミノ基の数を示すものであって、樹脂1gに含まれるアミノ基と同モルの水酸化カリウムの重量(mg)として表される。

【0011】また上記ハジキ防止方法において、電着塗料組成物が、添加剤として、カチオン性ゲル粒子を全樹脂固形分の1～5重量%となる量で更に含有していてもよい。

【0012】

【発明の実施の形態】電着塗装は、電着塗料組成物中に被塗物を陰極として浸漬させ、電圧を印加することにより行われる。電着塗料組成物は、水性媒体中に、バインダー、顔料、溶剤及び耐食性付与剤等種々の添加剤を含有する。バインダーは官能基を有するカチオン性樹脂とこれを硬化させる硬化剤とを含む。

【0013】本発明では、カチオン性樹脂としてエポキシ樹脂のエポキシ環にアミン等活性水素化合物を反応させ、そのエポキシ基を開環してカチオン性基を導入したカチオン性エポキシ樹脂を用い、硬化剤としてポリイソシアネートのイソシアネート基をブロックしたブロックポリイソシアネートを用いる。

【0014】ハジキ防止剤

本発明のハジキ防止方法では、電着塗料組成物には、添加剤として特定のハジキ防止剤を更に含有させる。電着塗料組成物中ではこのハジキ防止剤はカチオン性樹脂等の他の成分と共に水性媒体に分散された状態にある。

【0015】そして、その後の電着塗装及び焼付け工程において、ハジキ防止剤は電着塗膜表面に移動し、塗膜のフロー性を抑制してハジキの発生を防止するものと考えられる。

【0016】ハジキ防止剤として好ましい化合物は、ポリエーテル鎖を有するアミノポリエーテル変性エポキシである。ポリエーテル鎖は硬化塗膜に十分な柔軟性を付与することができ、アミノ基やエポキシ樹脂から誘導される水酸基は硬化剤と反応するため電着塗膜の耐食性は低下しないからである。

【0017】ポリエーテル鎖を有するアミノポリエーテル変性エポキシの構造及び分子量はハジキ防止剤としての機能を発揮するように設計する必要がある。例えば、このアミノポリエーテル変性エポキシは、アミノポリエーテルと、ジエポキシドとを反応させて調製することができる。ここで、アミノポリエーテルとはポリアルキレンオキシド鎖（ポリエーテル鎖）と2個の1級アミノ基又は2級アミノ基とを有するポリマー化合物をいい、ジエポキシドとは2個のエポキシ基を有するポリマー化合物をいう。ここで、2個の1級アミノ基又は2級アミノ基との用語の意味には、2個共1級アミノ基、2個共2級アミノ基、又は1個の1級アミノ基と1個の2級アミノ基が含まれる。

【0018】この2つのポリマー化合物を反応させる場合、その配合量は、ジエポキシドのエポキシ基に対し、

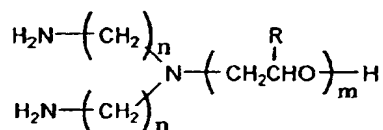
アミノポリエーテルの1級アミノ基又は2級アミノ基を、当量比で、1.05～1.8の範囲にする必要がある。この当量比が、1.05未満であると、得られるアミノポリエーテル変性エポキシの分子末端に一部エポキシ基が残存する場合が生じて、このため更なる高分子量化によりゲル化する。一方、この当量比が1.8を超えると、低分子量化化合物の生成および遊離アミンにより、塗料の安定性が低下する。

【0019】反応方法は、通常のアミン-エポキシ反応と同様に行なえばよい。反応触媒としては、ジメチルベンジルアミン、2-エチル-4-メチルイミダゾールを用いることができる。その際、アミノポリエーテル変性エポキシの数平均分子量は、2万～10万、好ましくは3万に調節する。

【0020】アミノポリエーテルとしては、式

【0021】

【化2】



【0022】【式中、Rは、水素原子、メチル基、またはエチル基であり、mは2以上の整数であり、nはそれぞれ独立して2または3である。】で示す構造を有するアミノポリエーテルを用いることが好ましい。このアミノポリエーテルは、側鎖にアルキレン鎖を有し、かつそのアルキレン鎖の末端に1級または2級の水酸基を有していることを特徴とする。

【0023】ここで、そのポリオキシアルキレン鎖の繰り返し単位数を示すmの値としては10～50の整数が好ましく、さらには20～40の整数が好ましい。このようにmはポリオキシアルキレン鎖の繰り返し単位数を示すが、そのポリオキシアルキレン鎖中のRは、通常同一であるが、互いに異なるRを有するポリオキシアルキレン鎖単位であっても良い。

【0024】また、上記の式で、1級アミノ基に結合しているポリメチレン鎖の繰り返し単位数nとしては、それぞれ独立に2または3であるが、ともに2がより好ましい。

【0025】上記アミノポリエーテルはポリオキシアルキレンケチミンを加水分解して製造され、その具体的製造方法は、特開平1-249748号公報に記載されている。このアミノポリエーテルの数平均分子量は150～3000、好ましくは500～2000とされる。

【0026】ジエポキシドとしては、ポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテルとジカルボン酸との反応物が好ましい。そのポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテルの具体例としては、ポリオキシエチレングリコールジグリシジルエーテル（ポリエチ

レングリコールのエポキシエーテル）、ポリオキシプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリオキシイソプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリオキシブチレングリコールジグリシジルエーテルなどが挙げられる。好ましくは、ポリオキシイソプロピレングリコールジグリシジルエーテルである。

【0027】又は、そのポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテルの分子量としては、300～1000が好ましい。分子量が300未満であると、電着塗膜の耐衝撃性の低下となり、1000を超えると、中塗りまたは上塗りとの密着性が不良となる。上記ジエポキシドの分子量は、長鎖のアルキル基を有するジカルボン酸を上記ポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテルに適量反応させることにより制御できる。このようなジカルボン酸の例としては、1,10-ドデカンジカルボン酸、アジピン酸等があり、中でもダイマー酸（商品名パーサダイム216、ヘンケル白水社製）が好ましい。

【0028】ポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテルと、ジカルボン酸の配合比は、例えば、モル比で1.1/1～2/1が好ましい。

【0029】アミノポリエーテル変性エポキシをカチオン電着塗料組成物に添加する場合には、得られたアミノポリエーテル変性エポキシを中和剤を含むイオン交換水に加えて十分に攪拌してエマルジョンの形態にすることが好ましい。

【0030】ここで、中和剤としては、カチオン電着塗料の製造の際に通常用いられる中和剤であれば、特に制限はなく、具体的には、塩酸、硝酸、磷酸、蟻酸、酢酸、乳酸のような無機酸または有機酸などである。中和剤の使用量は、前記アミノポリエーテル変性エポキシ中のアミノ基を部分的に中和して、水分散できる程度であれば十分である。

【0031】このようにして得られる、アミノポリエーテル変性エポキシの安定なエマルジョンを得るためには、該アミノポリエーテル変性エポキシのアミン価を、固形分100g当たり32meq以上であることが好ましい。そのアミン価が、32meq未満であると、水分散性が低下することになる。

40 【0032】カチオン性エポキシ樹脂

本発明で用いるカチオン性エポキシ樹脂には、アミンで変性されたエポキシ樹脂が含まれる。このカチオン性エポキシ樹脂は、特開昭54-4978号、同昭56-34186号などに記載されている公知の樹脂でよい。

【0033】カチオン性エポキシ樹脂は、典型的には、ビスフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ環の全部をカチオン性基を導入し得る活性水素化合物で開環するか、または一部のエポキシ環を他の活性水素化合物で開環し、残りのエポキシ環をカチオン性基を導入し得る活性水素化合物で開環して製造される。

【0034】ビスフェノール型エポキシ樹脂の典型例はビスフェノールA型またはビスフェノールF型エポキシ樹脂である。前者の市販品としてはエピコート828

(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量180~190)、エピコート1001(同、エポキシ当量450~500)、エピコート1010(同、エポキシ当量3000~4000)などがあり、後者の市販品としてはエピコート807、(同、エポキシ当量170)などがある。

【0035】特開平5-306327号公報第000410段落の式、化3に記載のような、オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂をカチオン性エポキシ樹脂として用いてもよい。耐熱性及び耐食性に優れた塗膜が得られるからである。

【0036】エポキシ樹脂にオキサゾリドン環を導入する方法としては、例えば、メタノールのような低級アルコールでブロックされたブロックポリイソシアネートとポリエポキシドを塩基性触媒の存在下で加熱保温し、副生する低級アルコールを系内より留去することで得られる。

【0037】特に好ましいエポキシ樹脂はオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂である。耐熱性及び耐食性に優れた、更に耐衝撃性にも優れた塗膜が得られるからである。

【0038】二官能エポキシ樹脂とモノアルコールでブロックしたジイソシアネート(すなわち、ビスウレタン)とを反応させるとオキサゾリドン環を含有するエポキシ樹脂が得られることは公知である。このオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂の具体例及び製造方法は、例えば、特開2000-128959号公報第0012~0047段落に記載されている。

【0039】これらのエポキシ樹脂は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、および単官能性のアルキルフェノールのような適当な樹脂で変性してもよい。また、エポキシ樹脂はエポキシ基とジオール又はジカルボン酸との反応を利用して鎖延長することができる。

【0040】これらのエポキシ樹脂は、開環後0.3~4.0meq/gのアミン当量となるように、より好ましくはそのうちの5~50%が1級アミノ基が占めるように活性水素化合物で開環するのが望ましい。

【0041】カチオン性基を導入し得る活性水素化合物としては1級アミン、2級アミン、3級アミンの酸塩、スルフィド及び酸混合物がある。

【0042】上記活性水素化合物の具体例としては、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエチルアミン塩酸塩、N,N-ジメチルエタノールアミン酢酸塩、ジエチルジスルフィド・酢酸混合物

などのほか、アミノエチルエタノールアミンのケチミン、ジエチレントリアミンのジケチミンなどの1級アミンをブロックした2級アミンがある。アミン類は複数のものを併用して用いてもよい。

【0043】硬化剤

本発明の硬化剤で使用するポリイソシアネートとは、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物をいう。ポリイソシアネートとしては、例えば、脂肪族系、脂環式系、芳香族系および芳香族-脂肪族系等のうちのいずれのものであってもよい。

【0044】ポリイソシアネートの具体例には、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、p-フェニレンジイソシアネート、及びナフタレンジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2,2,4-トリメチルヘキサジイソシアネート、及びリジンジイソシアネート等のような炭素数3~12の脂肪族ジイソシアネート；1,4-シクロヘキサジイソシアネート(CDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、メチルシクロヘキサジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート、及び1,3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン(水添XDI)、水添TDI、2,5-もしくは2,6-ビス(イソシアナトメチル)-ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン(ノルボルナンジイソシアネートとも称される。)等のような炭素数5~18の脂環式ジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート(XDI)、及びテトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMIXDI)等のような芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート；これらのジイソシアネートの変性物(ウレタン化物、カーボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン、ビュレット及び/又はイソシアヌレート変性物)；等があげられる。これらは、単独で、または2種以上併用することができる。

【0045】ポリイソシアネートをエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどの多価アルコールとNCO/OH比2以上で反応させて得られる付加体ないしプレポリマーも硬化剤として使用してよい。

【0046】ポリイソシアネートは、脂肪族ポリイソシアネート又は脂環式ポリイソシアネートであることが好ましい。形成される塗膜が耐候性に優れるからである。

【0047】脂肪族ポリイソシアネート又は脂環式ポリイソシアネートの好ましい具体例には、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添TDI、水添MDI、水添XDI、IPDI、ノルボルナンジイソシアネート、それらの二量体(ビュレット)、三量体(イソシアヌレート)等が挙げられる。

【0048】ブロック剤は、ポリイソシアネート基に付

加し、常温では安定であるが解離温度以上に加熱すると遊離のイソシアネート基を再生し得るものである。

【0049】ブロック剤としては、低温硬化（160℃以下）を望む場合には、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタムおよび β -プロピオラクタムなどのラクタム系ブロック剤、及びホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサノキシムなどのオキシム系ブロック剤を使用するのが良い。

【0050】カチオン性エポキシ樹脂と硬化剤とを含むバインダーは、一般に、電着塗料組成物の全固形分の25～85重量%、好ましくは40～70重量%を占める量で電着塗料組成物に含有される。

【0051】顔料

電着塗料組成物には着色剤として一般に顔料を含有させる。本発明の電着塗料組成物にも通常用いられる顔料を含有させる。かかる顔料の例としては、チタンホワイト、カーボンブラック及びベンガラのような着色顔料、カオリン、タルク、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、マイカ、クレイ及びシリカのような体質顔料、リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、亜リン酸亜鉛、シアン化亜鉛、酸化亜鉛、トリポリリン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸カルシウム及びリンモリブデン酸アルミニウム、リンモリブデン酸アルミニウム亜鉛のような防錆顔料等が挙げられる。

【0052】顔料は、一般に、電着塗料組成物の全固形分の1～35重量%、好ましくは15～30重量%を占める量で電着塗料組成物に含有される。

【0053】顔料分散ペースト

顔料を電着塗料の成分として用いる場合、一般に顔料を予め高濃度で水性媒体に分散させてペースト状にする。顔料は粉体状であるため、電着塗料組成物で用いる低濃度均一状態に一工程で分散させるのは困難だからである。一般にこのようなペーストを顔料分散ペーストという。

【0054】顔料分散ペーストは、顔料を顔料分散樹脂と共に水性媒体中に分散させて調製する。顔料分散樹脂としては、一般に、カチオン性又はノニオン性の低分子量界面活性剤や4級アンモニウム基及び／又は3級スルホニウム基を有する変性エポキシ樹脂等のようなカチオン性重合体を用いる。水性媒体としてはイオン交換水や少量のアルコール類を含む水等を用いる。一般に、顔料分散樹脂は5～40重量部、顔料は10～30重量部の固形分比で用いる。

【0055】カチオン性ゲル粒子

カチオン性ゲル粒子とは、表面にカチオン性の官能基を有し、内部が架橋された樹脂粒子をいう。カチオン性ゲル粒子の製法としては従来から各種の方法が提案されて

いる。その一つはエチレン性不飽和単量体と架橋性の共重合単量体とを水性媒体中で乳化重合させて架橋樹脂粒子の分散液を製造する方法である。乳化剤としてカチオン性の界面活性剤を用いると樹脂粒子の表面にカチオン性の官能基が付与される。

【0056】エチレン性不飽和単量体としては、(メダ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルや、これと共重合し得るエチレン性不飽和結合を有する他の単量体、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチルなどがある。これら単量体は二種類以上用いてもよい。

【0057】架橋性共重合単量体は、分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する多官能単量体を含む。

【0058】分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有する多官能単量体としては、多価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル、多塩基酸の重合性不飽和アルコールエステル、及び2個以上のビニル基で置換された芳香族化合物などがあり、それらの例としては以下のような化合物がある。

【0059】エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアリロキシジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタングリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンtriaクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタングリメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリメタ

クリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレートおよびビニルベンゼン。

【0060】本発明に使用するカチオン性ゲル粒子は、前記単量体混合物を、乳化剤として当該電着塗料組成物に使用するカチオン性樹脂の少なくとも1種と同種の樹脂を使用することを除き、公知の乳化重合法によって製造される。ここで同種の樹脂とは樹脂のタイプが同じである限り、モノマー組成、分子量、官能基当量等において多少の相違は許されるところの趣旨である。しかしながら当該電着組成物に使用するカチオン性樹脂の一部を取り、乳化剤として使用するのが便利である。

【0061】乳化重合は、中和量の酸を含む水性媒体中にカチオン性樹脂を溶解または分散し、単量体混合物を滴下して実施される。得られた架橋または非架橋樹脂粒子はカチオン性樹脂で覆われていることが必要であるため、被覆粒子はコア30ないし97重量部および被覆層70ないし3重量部となるように、単量体混合物とカチオン性樹脂の使用量を選択する。

【0062】電着塗料組成物

本発明で用いるカチオン電着塗料組成物は、ハジキ防止剤、カチオン性エポキシ樹脂、ブロックポリイソシアネート硬化剤、中和剤および顔料分散ペーストを、中和剤を含む水性媒体中に分散させることによって調製される。これらの成分に加えて、本発明で用いるカチオン電着塗料組成物は、カチオン性ゲル粒子を含有することが好ましい。ハジキ防止剤によるハジキ防止効果が向上するからである。

【0063】具体的には、あらかじめ上記のカチオン性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤とを、所定量配合して均一に混合した後、その混合物を、中和剤を含む水性媒体中に分散させて、カチオン性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤との混合物のエマルジョン（以下メインエマルジョンという）を得る。

【0064】一方、これらとは別に、ハジキ防止剤を、同様の方法によりエマルジョンにする。次に、メインエマルジョン、ハジキ防止剤エマルジョン、顔料分散ペーストおよびイオン交換水を所定量配合して混合し、本発明のカチオン電着塗料を得る。

【0065】但し、ハジキ防止剤、カチオン性エポキシ樹脂、ブロックポリイソシアネート硬化剤のエマルジョン製造方法は、上記のような方法に限定されることはなく、例えば、上記の3成分を別々にエマルジョン化してもよいし、3成分すべてを混合した後エマルジョン化してもよい。また、ハジキ防止剤は、電着塗料の製造過程の最初に中和剤を含有するイオン交換水に含有させておいてもよく、電着塗料の製造後に添加する形で含有させてもよい。

【0066】このように、本発明のハジキ防止剤は電着塗料に添加できる機会が多く、電着塗料の製造方法を種々変更することができる。そのため、本発明のハジキ防止剤を用いると、電着塗料の製造方法の自由度が向上する。

【0067】ここで、本発明でのハジキ防止剤の添加量は、カチオン電着塗料組成物中の全樹脂固形分の1～15重量%であることが好ましい。その添加量が1重量%未満であると、電着塗膜に十分にハジキ防止性を付与することができない。一方、その添加量が15重量%を超えると、電着塗膜の耐食性が低下することになる。

【0068】上記ブロックポリイソシアネート硬化剤の量は、加熱硬化時において、上記カチオン性エポキシ樹脂中のアミノ基や水酸基等の活性水素含有官能基と反応して良好な硬化塗膜を与えるのに十分な量であればよく、一般的には上記カチオン性エポキシ樹脂の上記ブロックポリイソシアネート硬化剤に対する固形分重量比で表して90/10～50/50、好ましくは80/20～65/35の範囲である。

【0069】なお、上記ブロックポリイソシアネート硬化剤は、ハジキ防止剤中の水酸基とも反応することになるが、上記のような量であっても、十分に、この水酸基とも反応しうる量である。

【0070】上記顔料分散ペーストは、上記顔料がカチオン電着塗料中の全樹脂固形分重量に対し1～35%となるように配合される。

【0071】上記カチオン性ゲル粒子を電着塗料に添加する場合は、ゲル粒子の固形分が電着塗料中の全樹脂固形分に対し1～5重量%となる量で添加される。カチオン性ゲル粒子の添加量が1重量%未満であるとハジキ防止効果の向上が不十分となり、5重量%を超えると塗膜の外観が不良となるおそれがある。

【0072】本発明で用いるカチオン電着塗料組成物は、ジラウリン酸ジブチルスズ、ジブチルスズオキシサイドのようなスズ化合物や、通常のウレタン開裂触媒を含むことができる。その添加量は、上記ブロックポリイソシアネート硬化剤の0.1～5.0重量%とすることが好ましい。

【0073】また、本発明で用いるカチオン電着塗料組成物は、水混和性有機溶剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の常用の塗料用添加剤を含むことができる。

【0074】ハジキ防止方法

電着塗装を行う場合、被塗物としては導電性のあるものであれば特に限定されず、例えば、鉄板、銅板、アルミニウム板及びこれらを表面処理したもの、これらの成型物等を挙げることができる。特に、被塗物として自動車ボディを用いると、本発明の効果が有効に発揮される。

【0075】電着塗装は、電着槽に、本発明のハジキ防止剤を含む電着塗料組成物を満たし、被塗物を陰極とし

て陽極との間に、通常、50～450Vの電圧を印加して行う。印加電圧が50V未満であると電着が不十分となり、450Vを超えると、消費電力が大きくなり、不経済である。

【0076】上記電圧を印加する場合の電着塗料組成物が満たされた浴液の温度は、通常、10～45℃が好ましい。

【0077】電着過程は、(i)電着塗料組成物に被塗物を浸漬する過程、及び(ii)上記被塗物を陰極して、陽極との間に電圧を印加し、被膜を析出させる過程、から構成されることが好ましい。また、電圧を印加する時間は、電着条件によって異なるが、一般には、2～4分とすることができる。

【0078】上述のようにして得られる電着被膜は、電着過程の終了後、そのまま又は水洗した後、120～260℃、好ましくは160～220℃で、10～30分間焼き付けることにより硬化させて、塗装を完了する。

【0079】硬化後の電着塗膜の膜厚は10～25μmが好ましい。10μm未満であると、防食性が不十分であり、25μmを超えると、塗料の浪費につながる。

【0080】電着塗装された被塗物は、目的に応じて必要な、中塗り塗装、上塗り塗装及び/又はシーラー塗装等が更に施される。

【0081】

【発明の効果】本発明のカチオン電着塗料用ハジキ防止剤はアクリル樹脂を含有せず、電着塗料組成物の他の樹脂成分との相溶性に優れている。従って、これを含有するカチオン電着塗料は貯蔵安定性に優れ、また、これを含有する電着塗膜は中塗り塗膜または上塗り塗膜との密着性に優れる。更に、塗料に添加する機会を多くとることができ、塗料の製造方法の自由度が向上される。

【0082】

【実施例】以下の実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。実施例中、

「部」および「%」は、ことわりのない限り、重量基準による。「エポキシ当量」「アミン当量」は固形分当りの数値を示す。

【0083】製造例1

カチオン性エポキシ樹脂の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計および滴下漏斗を装備したフラスコに、2,4-ノリレンジイソシアネート(重量比=8/2)92部、メチルイソブチルケトン(以下、MIBKという)95部およびジブチルスズジラウレート0.5部を仕込んだ。その混合物を攪拌しながら、メタノール21部を添加した。

【0084】その反応は、室温から始め、発熱により60℃まで昇温し、その後30分間反応を継続した後、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル57部を滴下漏斗により滴下した。更にビスフェノールA-プロピレンオキシド5モル付加体(商品名ニューボー

ルBP-5P、三洋化成社製)42部を添加した。反応は主に60～65℃の範囲で行い、IRスペクトルの測定において、イソシアネート基に基づく吸収が消失するまで継続した。

【0085】次に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから既知の方法で合成したエポキシ当量188のビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名DER-3311、ダウケミカル社製)365部を、上記の反応混合物に加えて125℃まで昇温した。その後、ベンジルジメチルアミン1.0部を添加し、エポキシ当量410になるまで130℃で反応させた。

【0086】続いて、ビスフェノールA87部を加えて120℃で反応させ、エポキシ当量1190とした。その後、上記反応混合物を冷却し、ジエタノールアミン11部、N-エチルエタノールアミン24部およびアミノエチルエタノールアミンのケチミン化物の79%MIBK溶液25部を加え、110℃で2時間反応させた。その後、MIBKで不揮発分80%となるまで希釈し、カチオン性エポキシ樹脂(樹脂固形分80%)を得た。

20 【0087】製造例2

ブロックポリイソシアネート硬化剤の製造

製造例1と同様のフラスコに、2,5-および2,6-ビス(イソシアナトメチル)-ピクロ[2,2,1]ヘプタン(三井東圧社製、イソシアネート当量103)723部、MIBK333部およびジブチルスズジラウレート0.01部を仕込んだ。得られた反応混合物を70℃まで昇温し、その反応混合物が均一に溶解した後、メチルエチルケトオキシム610部を2時間かけて滴下した。滴下終了後、反応温度を70℃に保持したまま、IRスペクトルの測定において、イソシアネート基に基づく吸収が消失するまで反応を継続させて、メチルエチルケトオキシムブロックポリイソシアネート硬化剤を得た。(樹脂固形分80%)

【0088】製造例3

顔料分散用樹脂の製造

攪拌装置、冷却管、窒素導入管および温度計を装備した反応容器に、イソホロンジイソシアネート(以下、IPDIという)222.0部を入れ、MIBK39.1部で希釈した後、ジブチルスズジラウレート0.2部を加えた。その後、50℃に昇温した後、2-エチルヘキサノール131.5部を攪拌しながら、乾燥窒素雰囲気中で2時間かけて滴下した。適宜、冷却することにより、反応温度を50℃に維持した。その結果、2-エチルヘキサノールハーフブロック化IPDIが得られた。

【0089】次いで、エピコート828(油化シェルエポキシ社製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量182～194)376.0部、ビスフェノールA114.0部およびオクチル酸29.2部を、攪拌装置、冷却管、窒素導入管および温度計を装備した反応容器に仕込んだ。反応混合物を窒素雰囲気中で130℃に

加熱し、ジメチルベンジルアミン0.15部を添加して、発熱反応のもと170℃で1時間反応させることにより、エポキシ当量649のビスフェノールA型エポキシ樹脂を得た。

【0090】次いで、140℃に冷却した後、上記で調製した2-エチルヘキサノールハーフブロック化IPDI 396.8部を加え、140℃に1時間保持して反応させた。次に、エチレングリコールモノブチルエーテル323.2部を加えて希釈した後、その反応混合物を100℃に冷却した。次いで、アミノエチルエタノールアミンのメチルイソブチルモノケチミン化物の78.3% MIBK溶液188.8部を加えた。

【0091】この混合物を110℃で1時間保温した後、90℃まで冷却し、イオン交換水360.0部を加えて、更に30分間攪拌を継続することにより、エポキシ樹脂中のケチミン化部分を1級アミノ基に転化した。この混合物から過剰の水とMIBKを減圧下で除去した後、エチレングリコールモノブチルエーテル588.1部で希釈して、1級アミノ基を有する顔料分散用樹脂を得た。(樹脂固形分50%)

【0092】製造例4

顔料分散ペーストの製造

サンドグラインドミルに製造例3で得られた顔料分散用樹脂60部、カーボンブラック2.0部、カオリン100.0部、二酸化チタン80.0部、リンモリブデン酸アルミニウム18.0部およびイオン交換水251部を入れ、粒度10μm以下になるまで分散して、顔料分散ペーストを得た。

【0093】製造例5

カチオン性ゲル粒子の製造

製造例1で得られたカチオン性エポキシ樹脂100部を、酢酸0.27部があらかじめ加えられた脱イオン水120部に加えて希釈しカチオン性エポキシ樹脂溶液を得た。

【0094】次に、加熱攪拌装置、温度計、窒素導入管、及び冷却管を備えた反応容器に上記で得たカチオン性エポキシ樹脂溶液12.6部、氷酢酸0.27部、及び脱イオン水120部を仕込み、75℃に昇温した。こ

こに、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチルイソブチルアミジン)0.5部、氷酢酸0.23部、及び脱イオン水20部から成る開始剤溶液(A)を仕込み、メタクリル酸メチル10部を5分かけて滴下した。

【0095】次いで、上記で得たカチオン性エポキシ樹脂溶液37.8部、氷酢酸0.81部、脱イオン水103.49部、スチレン12部、n-ブチルアクリレート10部、メタクリル酸メチル52.5部、グリシジルメタクリレート2部、ブラクセルFM-1(ダイセル社製)3.5部、及びネオペンチルグリコールジメタクリレート10部を混合して得たモノマー懸濁液(B)を40分かけて滴下し、1時間攪拌を続けて反応を終了した。

【0096】平均粒子径78nmのカチオン性ゲル粒子を含むエマルジョン(固形分36%)が得られた。

【0097】実施例1

ハジキ防止剤Aの製造

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素導入管を装備した反応容器に、ケミオールEP-400P(三洋化成工業社製のポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、エポキシ当量297)129.7部及びパーサダイム216(ヘンケル白水社製のダイマー酸、酸価192)99.6部とベンジルジメチルアミン0.6部とを更に加え、160℃で酸価が0.5以下になるまで反応させ、エポキシ当量2300であるジエポキシドを得た。次に、この化合物に、アミン価255のアミノポリエーテル(三洋化成工業社製のジエチレントリアミン・プロピレンオキサイド付加物、商品名:AP-10、分子量684)41.0部を添加し80℃で4時間保温し、数平均分子量27000のアミノポリエーテル変性エポキシ(以下、ハジキ防止剤Aという)を得た。

【0098】実施例2及び3

ハジキ防止剤B及びCの製造

成分の配合量を表1に示すように変更すること以外は実施例1と同様にして、ハジキ防止剤B及びCを得た。

【0099】

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 |
|-----------------------------|----------------|-------|-------|
| ハジキ防止剤 | A | B | C |
| EP-400P [※] 量(部) | 129.7 | 129.7 | 129.7 |
| パーサダイム [※] 量(部) | 99.6 | 99.6 | 99.6 |
| ジエポキシドの分子量(Mn) | 4600 | 4600 | 4600 |
| アミノポリエーテル [※] 量(部) | AP-10(分子量684) | 41.0 | — |
| | AP-40(分子量2424) | — | 145.4 |
| エポキシ基/アミノ基当量比 | 5/6 | 5/6 | 10/11 |
| ハジキ防止剤の分子量(Mn) | 27000 | 37000 | 53400 |

- (a) ケミオールEP-400P (三洋化成工業社製のポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、エポキシ当量297)
 (b) パーサダイム216 (ヘンケル白水社製のダイマー酸、酸価192)
 (c) 三洋化成社製のジエチレントリアミン・プロピレンオキシド付加物 (商品名: AP-10、及びAP-4

0)

【0100】比較例1~3

ハジキ防止剤D~Fの製造

成分の配合量を表2に示すように変更すること以外は実施例1と同様にして、ハジキ防止剤D~Fを得た。

【0101】

【表2】

| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|
| ハジキ防止剤 | D | E | F |
| EP-400P [*] 量(部) | 129.7 | 129.7 | 129.7 |
| パーサダイム [*] 量(部) | 99.6 | 99.6 | 99.6 |
| ジエポキシドの分子量(Mn) | 4600 | 4600 | 4600 |
| アミノポリエーテル [*] 量(部) | 68.4 | 51.3 | 45.6 |
| エポキシ基/アミノ基当量比 | 1/2 | 2/3 | 3/4 |
| ハジキ防止剤の分子量(Mn) | 6000 | 11200 | 16500 |

- (a) ケミオールEP-400P (三洋化成工業社製のポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、エポキシ当量297)
 (b) パーサダイム216 (ヘンケル白水社製のダイマー酸、酸価192)
 (c) 三洋化成社製のジエチレントリアミン・プロピレンオキシド付加物 (商品名: AP-10)

【0102】実施例4

(1) 電着塗料組成物の製造

実施例1で製造したハジキ防止剤261、1部を、50%乳酸12、2部およびイオン交換水379、1部の混合液に加え十分に攪拌した後、さらにイオン交換水279、7部をゆっくりと加え、ハジキ防止剤のエマルジョンを得た。

【0103】一方、上記とは別に、製造例1で得られたカチオン性エポキシ樹脂と、製造例2で得られたブロックポリイソシアネート硬化剤とを、固形分配合比70:30で均一に混合した。この混合物を、中和率が43%になるように氷酢酸が加えられたイオン交換水に加えてゆっくり希釈して、エマルジョンとした。次いで、固形分36.0%となるように、減圧下でMIBKを除去した。ここで得られたエマルジョンをメインエマルジョンとする。

【0104】このメインエマルジョン1488、3部および製造例4で得られた顔料分散ペースト511、1部、上記で調製した、ハジキ防止剤のエマルジョン122、1部、イオン交換水1869、9部およびジブチルスズオキシド8、6部とを混合して、固形分20.0部のカチオン電着塗料組成物を得た。電着塗料中の顔料含有量と全樹脂含有量の固形分重量比は1/3であった。

【0105】(2) 貯蔵安定性の評価

上記で得られたハジキ防止剤のエマルジョン122、1部とメインエマルジョン1488、3部とを混合し、この混合物を40℃で4週間放置した後、沈降物の有無を目視で判定した。

【0106】評価基準

○: 沈降物なし ×: 沈降物あり

【0107】(3) ハジキ防止性評価 (クレーター)

上記カチオン電着塗料組成物を入れた塗料浴の深さ10cmの位置に7×15cm寸法のテストピースを水平に配置し、5分間静置した。次いで、塗料浴温度30℃において、乾燥膜厚20μmとなるように電着塗装した後、水洗し、30分間放置した後で160×10分間焼き付けた。焼付け後の塗膜表面を目視観察し、ハジキの数をカウントして、以下の評価基準に従って評価した。

【0108】評価基準

○: ハジキ数0~1個

×: ハジキ数2個以上

【0109】(4) ハジキ防止性評価 (油混入ハジキ性)

得られた電着塗料組成物中に防錆用機械油30ppmを混入して48時間連続攪拌した。その後、7×15cm寸法のテストピースを垂直に配置し、乾燥膜厚20μmとなるように電着したこと以外は、上記試験手順(3)と同様にして評価した。

【0110】(5) 上塗り塗料密着性

試験手順(3)で得られた塗膜に、上塗り塗料として日本ペイント(株)製オルガセレクト130 (アルキド樹脂系上塗り塗料)を塗装し、2mm四方の基盤目が100個得られるように、塗膜にカッターナイフで傷を付けた。基盤目にセロハンテープを貼付した後、テープを急速に剥がし、塗膜上に残っている基盤目の数をカウントして、以下の評価基準に従って評価した。

【0111】評価基準

○：残存数 95～100

×：残存数 0～95

【0112】評価結果を表3に示す。

【0113】実施例5及び6

実施例1のハジキ防止剤の代わりに、実施例2及び3のハジキ防止剤をそれぞれ用いること以外は、実施例4と同様の方法で電着塗料組成物を調製し、ハジキ防止性を評価した。評価結果は表3に示す。

【0114】実施例7

製造例5で得たカチオン性ゲル粒子を、電着塗料組成物

に含まれる全樹脂固形分の3重量%となる量で、メインエマルジョンに更に添加すること以外は実施例4と同様の方法で電着塗料組成物を調製し、ハジキ防止性を評価した。評価結果は表3に示す。

【0115】比較例4～6

実施例1のハジキ防止剤の代わりに、比較例1～3のハジキ防止剤をそれぞれ用いること以外は、実施例4と同様の方法で電着塗料組成物を調製し、ハジキ防止性を評価した。評価結果は表3に示す。

10 【0116】

【表3】

| 実施例 No. | ハジキ防止剤 | 貯安性 | クレータ | 油ハジキ | 密着性 |
|---------|--------|-----|------|------|-----|
| 4 | A | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 5 | B | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 6 | C | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 7 | A | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較4 | D | × | × | × | ○ |
| 比較5 | E | ○ | × | × | ○ |
| 比較6 | F | ○ | × | × | ○ |

フロントページの続き

(72)発明者 村瀬 久仁雄

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ
イント株式会社内

Fターム(参考) 4J038 CG142 CH032 CH042 DB391

DB462 DB472 DG302 GA08

KA08 MA02 MA14 NA02 NA03

PA04 PC02